

**Zur Kenntnis neuer
Halogeno-cyano-carbonylmetallate (+I)
des Mangans und Rheniums**

von Hans-Joachim Ranly
aus Breslau

1972 # 23 6

Zur Kenntnis neuer
Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I)
des Mangans und Rheniums

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Hans-Joachim Ranly
aus
Breslau



Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1972

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. G. Thiele

gewidmet

meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Für die Diskussion der IR-Spektren danke ich
Herrn Professor Dr. E. Lindner.

Inhaltsverzeichnis

=====

Allgemeiner Teil

=====

I. <u>Über Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums</u>	1
1. Hexacarbonylmetail(+I)-Kationen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(CO)_6]^+$ (M= Mn, Re).....	2
2. Monocyanokomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $M(CO)_5CN$ (M= Mn) bzw. $M(CO)_3(NH_3)_2CN$ (M= Mn, Re)....	3
3. Dicyano-tetracarbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	5
4. Tricyano-tricarbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	6
5. Tetracyano-dicarbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	6
6. Pentacyano-carbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	7
7. Hexacyanometailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	8
II. <u>Darstellung neuer Halogeno-cyano-carbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums</u>	8
1. Über Halogeno-carbonylmetailate(+I) des Mangans und Rheniums.....	8
2. Umsetzung von Metallcarbonylen mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid zur Einführung von CN^- -Gruppen....	10
3. Darstellung von Halogeno-cyano-carbonylmetailaten(+I) des Typs $Na[M(CO)_4(CN)X]$ (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.....	16
4. Umsetzung von substituierten Halogeno-carbonylen des Typs $M(CO)_4LCI$ bzw. $M(CO)_3DCI$ (M= Mn, Re; L= $P(C_6H_5)_3$, NH_3 ; D= bipy, phen) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.....	18
5. Darstellung zweikerniger Halogeno-cyano-carbonylmetailate(+I) des Typs $Na_2[M_2(CO)_6(CN)_2J_2]$ (M= Mn, Re) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.....	20

6. Darstellung von Jodo-cyano-tetracarbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ aus $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M= Mn, Re) und JCN.....	21
7. IR-Spektren der ein- und zweikernigen Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums...	25
III. <u>Umsetzung der Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ (M= Mn, Re) mit CH_3J und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$.....</u>	31
1. Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ und $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (M= Mn, Re).....	31
2. IR- und Massenspektren der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ und $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (M= Mn, Re).....	35

Experimenteller Teil

=====

1. Arbeitsmethodik.....	46
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	47
3. Darstellung von Halogeno-cyano-carbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$ (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.....	49
4. Darstellung zweikerniger Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Typs $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ (M= Mn, Re) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.....	50
5. Darstellung von Halogeno-cyano-carbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ (M= Mn, Re) aus $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ und JCN.....	53
a) Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M= Mn, Re) mit JCN bei 20°.....	53
b) Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M= Mn, Re) mit JCN bei 70°.....	53
6. Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ (M= Mn, Re) mit NaCN.....	55
7. Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ (M= Mn, Re; R= CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).....	55
a) Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ (M= Mn, Re).....	55
b) Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (M= Mn, Re).....	55

Zusammenfassung.....	58
----------------------	----

=====

A l l g e m e i n e r T e i l

=====

I. Über Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums.

In verschiedenen Arbeitskreisen sind im Laufe der letzten Jahre einige neue Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums dargestellt worden, in denen die betreffenden Metalle die Oxydationszahl +I einnehmen. Niedrige Oxydationsstufen können bekanntlich nicht nur durch CO, sondern auch durch das isoelektronische CN^- -Ion stabilisiert werden, welches, wie das CO, in der Lage ist, Doppelbindungen mit dem Metall auszubilden:



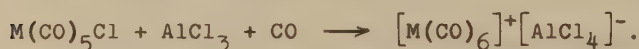
Allerdings sind die π -Akzeptoreigenschaften des CN^- -Ions wesentlich schwächer, als die des CO-Moleküls, was im Hinblick auf seine negative Ladung verständlich ist.

Geht man von den Hexacarbonylkationen $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ aus, die mit den neutralen Hexacarbonylen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$, sowie mit den anionischen Komplexen $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ bzw. $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$ isoelektronisch sind, so gelangt man durch schrittweisen Ersatz der CO-Moleküle durch CN^- -Anionen bis zu den Hexacyanoanionen $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ bzw. $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$, wobei sich die Ladung um jeweils eine negative Einheit erhöht. Die formale Oxydationsstufe +I der Zentralatome bleibt hierbei in jedem Falle erhalten.

Im einzelnen sind für die Darstellung dieser Verbindungstypen folgende Wege möglich:

1. Hexacarbonylmetall(+I)-Kationen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(CO)_6]^+$ (M= Mn, Re).

Setzt man Chloro-pentacarbonylmangan(+I) und -rhenium(+I) unter Druck mit $AlCl_3$ und CO um, so erhält man nach E.O.Fischer et al.¹⁾ sowie nach W.Hieber und Th.Kruck²⁾ die Hexacarbonylmetall(+I)-Kationen:



(M= Mn, Re)

Th.Kruck et al.^{3,4)} gelangten durch Umsetzung von Natrium-pentacarbonylmangan(+I) bzw. -rhenium(+I) mit Chlorameisensäure-äthylester und HCl gemäß,



(M= Mn, Re)

ebenfalls zu den Hexacarbonylmetall(+I)-Kationen des Mangans und Rheniums.

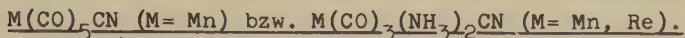
1) E.O.Fischer, K.Fichtel und K.Öfele, Chem.Ber. 95, 249 (1962).

2) W.Hieber und Th.Kruck, Z.Naturforsch. 16b, 709 (1961).

3) Th.Kruck und M.Noack, Chem.Ber. 97, 1693 (1964).

4) Th.Kruck, M.Höfler und M.Noack, Chem.Ber. 99, 1153 (1966).

2. Monocyankomplexe der allgemeinen Zusammensetzung

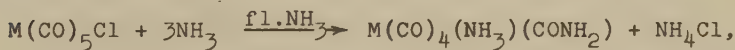


Ersetzt man im $[Mn(CO)_6]^+$ -Kation ein CO-Molekül durch ein CN^- -Anion, so gelangt man zum neutralen Cyano-pentacarbonylmangan(+I), $Mn(CO)_5CN$. B.Chiswell und L.M.Venanzi⁵⁾ erhielten diese Verbindung aus Natrium-pentacarbonylmangan(+I) und Jodcyan nach folgender Gleichung:



Die analoge Rheniumverbindung ist bisher noch unbekannt.

Zu substituierten Monocyankomplexen der Zusammensetzung $M(CO)_3(NH_3)_2CN$ (M= Mn, Re) gelangt man bei der Reaktion von $M(CO)_5Cl$ mit flüssigem NH_3 ⁶⁾; wobei gemäß,

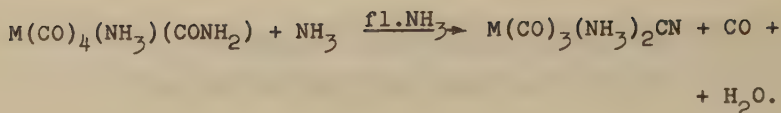


(M= Mn, Re)

zunächst das cis-Carbamoyl-ammin-tetracarbonylmangan(+I) bzw. -rhenium(+I) gebildet wird. Während die Manganverbindung extrem temperaturempfindlich ist und in flüssigem NH_3 bereits bei -45° unter Wasserabspaltung in das cis-Cyano-diammin-tricarbonylmangan(+I) übergeht, erfolgt diese Reaktion beim entsprechenden Rheniumkomplex erst bei 120° :

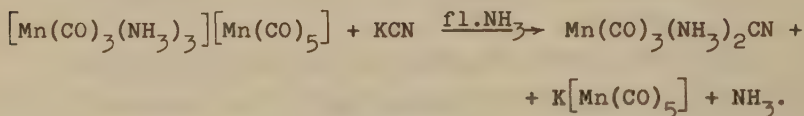
5) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.(London)A, 1966, 417.

6) H.Behrens, E.Lindner, D.Maertens, P.Wild und R.J.Lampe, J.Organometallic Chem., im Erscheinen.



(M= Mn, Re)

Das oben beschriebene Cyano-diammin-tricarbonylmangan(+I) konnte von H.Behrens und W.Metzger ⁷⁾ auch aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und KCN in flüssigem NH_3 bei 60° isoliert werden, wobei das zunächst unter Valenzdisproportionierung gebildete $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]^{8)}$ mit KCN zu der Cyanoverbindung weiterreagiert:



Auf grundsätzlich anderem Wege ist der analog zusammengesetzte und ebenfalls bereits oben erwähnte Rheniumkomplex $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ zugänglich. Setzt man nämlich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit KCN im Molverhältnis 1:1 bei 120° in flüssigem NH_3 um, so erhält man nach H.Behrens und P.Päßler ⁹⁾ unter Entbindung von genau 2 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ das Cyano-diammin-tricarbonylrhenium(+I):

7) W.Metzger, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg 1968.

8) H.Behrens, E.Ruyter und H.Wakamatsu, Z.anorg.allg.Chem. 349, 241 (1967).

9) H.Behrens und P.Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 361, 125 (1968).

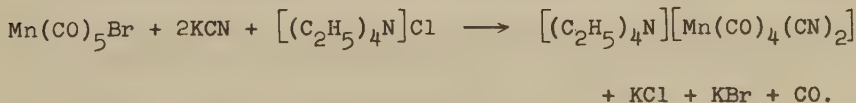


3. Dicyano-tetracarbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

Bereits 1956 berichteten W.Hieber und L.Schuster¹⁰⁾ über die Umsetzung von Chloro-pentacarbonylrhenium(+I) mit KCN in Methanol bei 100°, bei der unter Substitution einer CO-Gruppe Dicyano-tetracarbonylrhenat(+I) gebildet wird:



Etwas später beschrieben W.Hieber und W.Schropp jr.¹¹⁾ die gleiche Reaktion auch mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ bei 0°, allerdings ohne Angaben, wie das gebildete farblose $\text{K}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$ von überschüssigem KCN abgetrennt werden kann. Eine Isolierung des genannten Dicyano-tetracarbonylmanganats(+I) als Tetraäthylammoniumsalz, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]$, gelang indessen R.J.Angelici¹²⁾ durch gleichzeitige Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit KCN und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in Methanol bei 50°:



10) W.Hieber und L.Schuster, Z.anorg.allg.Chem. 287, 214 (1956).

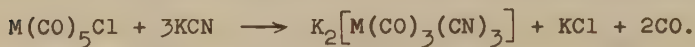
11) W.Hieber und W.Schropp jr., Z.Naturforsch. 14b, 460 (1959).

12) R.J.Angelici, Inorg.Chem. 3, 1099 (1964).

Aus den Daten der IR-Spektren geht eindeutig die cis-Position der CN^- -Gruppen hervor.

4. Tricyano-tricarbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

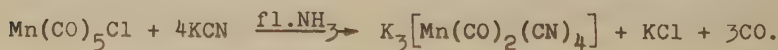
Führt man die gleiche Reaktion mit überschüssigem KCN bei höheren Temperaturen durch, so werden nach H.Behrens et al.^{9,13)} unter weiterer CO-Substitution durch CN^- die Tricyano-tri-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums gebildet:



(M= Mn (120°); Re (150°))

5. Tetracyano-dicarbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

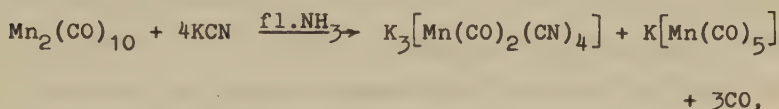
Während die Tricyano-tricarbonyl-Stufe beim Rhenium auch unter veränderten und verschärften Reaktionsbedingungen niemals überschritten wird, erfolgt im Falle des Mangans beim $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ CO-Substitution bis zum Tetracyano-dicarbonylmanganat(+I)¹³⁾, wenn man bei 120° in flüssigem NH_3 arbeitet:



Eine Isolierung dieses anionischen Komplexes war bisher allerdings nur als $[\text{Ni}(\text{phen})_3]_3[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})_4]_2$ möglich, da sich das gleichzeitig gebildete KCl nur sehr schwer abtrennen läßt.

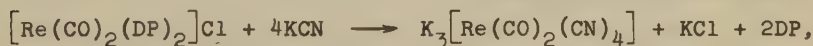
13) H.Behrens, E.Ruyter und E.Lindner, Z.anorg.allg.Chem. 349, 251 (1967).

Die Reindarstellung dieser Verbindung gelingt hingegen, wenn man $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit überschüssigem KCN in flüssigem NH_3 nach folgender Gleichung¹³⁾,



umsetzt.

Das aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und KCN nicht darstellbare Tetracyano-dicarbonylrhenat(+I) läßt sich durch Umsetzung des kationischen Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{DP})_2]^+\text{Cl}^-$, der sich vom $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ -Kation durch Ersatz von 4 CO-Gruppen durch zwei 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan-Moleküle ableitet, mit KCN in Äthanol gemäß,



erhalten, wobei die Temperatur wegen der großen Stabilität der Ausgangsverbindung auf 200° erhöht werden muß⁹⁾.

6. Pentacyano-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

Die Verbindungen $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CO})(\text{CN})_5]$ bzw. $\text{K}_4[\text{Re}(\text{CO})(\text{CN})_5]$ sind bisher ebenso unbekannt, wie die isoelektronischen Komplexe des Chroms und Wolframs der allgemeinen Zusammensetzung $\text{K}_5[\text{M}(\text{CO})(\text{CN})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$).

7. Hexacyanometallate(+I) des Mangans und Rheniums.

Der schon lange Zeit bekannte Mangankomplex der Zusammensetzung $K_5[Mn(CN)_6]$ ^{14,15,16)} läßt sich durch Reduktion des luftbeständigen Kalium-hexacyanomanganats(+II) erhalten, wobei als Reduktionsmittel Aluminiumgrieß in KOH bzw. Kaliumamalgam verwendet wird. Die analog zusammengesetzte Rheniumverbindung $K_5[Re(CN)_6]$ kann man bei der Reduktion eines Gemisches von $KReO_4$ bzw. K_2ReCl_6 und KCN mit Kaliumamalgam¹⁶⁾ oder Kaliumborhydrid¹⁷⁾ isolieren.

II. Darstellung neuer Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

1. Über Halogeno-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Halogeno-pentacarbonyl-

-
- 14) W.Manchot und H.Gall, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1135 (1928).
 - 15) W.D.Treadwell und W.E.Raths, Helv.chim.Acta 35, 2275 (1952).
 - 16) D.Clauss und A.Lissner, Z.anorg.allg.Chem. 297, 300 (1958).
 - 17) P.H.L.Walter, J.Kleinberg und E.Griswald, Inorg.Chem. 1, 10 (1962).

mangan bzw. -rhenium fanden E.W.Abel et al.^{18,19)}, daß bei der Umsetzung von $M(\text{CO})_5\text{X}$ ($M = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) mit Tetraäthylammoniumhalogeniden $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ eine Carbonylgruppe durch ein X^- -Anion ausgetauscht wird, wobei unter Eliminierung von 1 Mol CO /Mol $M(\text{CO})_5\text{X}$ die betreffenden cis-Dihalogeno-tetracarbonylmetallate(+I) gebildet werden:



($M = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)

Im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ ist es sogar möglich, durch Verlängerung der Reaktionszeit eine weitere CO -Gruppe abzuspalten und zum Trijodo-tricarbonylrhenat(+I)-Anion zu gelangen:



Die Dihalogeno-tetracarbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums lassen sich auch aus den dimeren Halogenocarbonylen $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{X}_2$ ($M = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{X}$ gewinnen:



($M = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$)

Zu den gemischten Halogeno-tetracarbonylmetallaten(+I) des Mangans und Rheniums der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_4\text{XY}]^-$, die ebenfalls cis-konfiguriert sind, gelangt man, wenn die Ha-

18) E.W.Abel und I.S.Butler, J.Chem.Soc. (London) 1964, 434.

19) E.W.Abel, I.S.Butler, M.C.Ganorkar, C.R.Jenkins und M.H.B.Stiddard, Inorg.Chem. 5, 25 (1966).

logene in den Ausgangsverbindungen verschieden sind:



(M= Mn, Re; X= Cl, Br; Y= Br, J)

Nachdem, wie bereits erwähnt, sowohl beim Mangan^{11,12)} als auch beim Rhenium¹⁰⁾ die cis-Dicyano-tetracarbonylmetallate(+I) $[\text{M(CO)}_4(\text{CN})_2]^-$ bekannt sind, war es von Interesse, auch die gemischten Anionen $[\text{M(CO)}_4(\text{CN})\text{X}]^-$ (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J) zugänglich zu machen, die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

2. Umsetzung von Metallcarbonylen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid zur Einführung von CN^- -Gruppen.

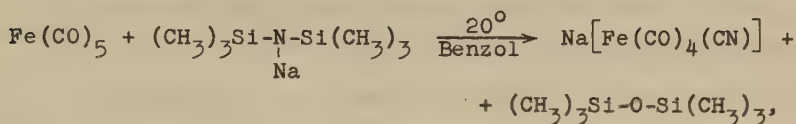
Im Rahmen ihrer Untersuchungen auf dem Gebiet der Siliciumchemie fanden U.Wannagat und H.Seyferth²⁰⁾, daß bei der Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid mit Kohlenmonoxid unter Druck Natriumcyanid entsteht:



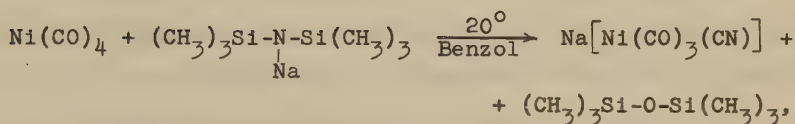
Bei der Übertragung dieser Reaktion auf die einkernigen Me-

20) U.Wannagat und H.Seyferth, Angew.Chem. 77, 457 (1965).

tallcarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zeigte sich, daß im Sinne der Gleichungen,



bzw.



durch Umwandlung der Si-N-Si-Brücke in eine Si-O-Si-Brücke eine CO- in eine CN^- -Gruppe übergeführt wird. Da sowohl die Ausgangsverbindungen als auch das entstehende Hexamethyldisiloxan in Lösung bleiben, können die in Benzol schwerlöslichen Cyano-carbonylmetallate $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]$, die sich vom $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durch Ersatz einer CO- durch eine CN^- -Gruppe ableiten, leicht abgetrennt werden.

Diese Darstellungsweise von Cyano-carbonylmetallaten ist deswegen von präparativem Interesse, weil dieser Verbindungstyp, wie z.B. das Cyano-tricarbonylnickolat(0) $\text{Na}[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{CN}]$, unter anderen Bedingungen²¹⁾ nur schwer zugänglich ist.

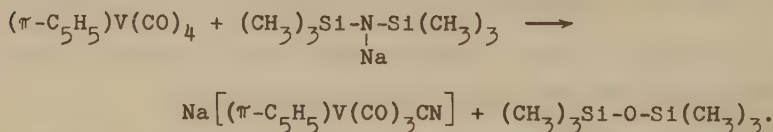
So gelang es mit Hilfe dieser eleganten Methode R.B.King²²⁾ von den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe ausgehend, auch

21) H.Behrens und F.Lohöfer, Chem.Ber. 94, 1391 (1961).

22) R.B.King, Inorg.Chem. 6, 25 (1968).

die Cyano-pentacarbonylmetallate(O) der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}]$ (M= Cr, Mo, W) in guten Ausbeuten darzustellen, die bis dahin nur unter einem erheblichen experimentellen Aufwand erhalten werden konnten²³⁻²⁶⁾.

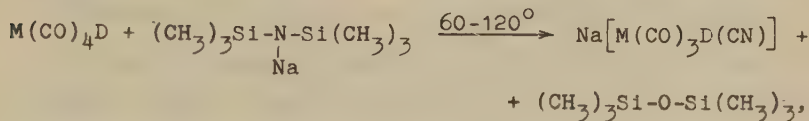
Im Gegensatz hierzu gelingt nach Arbeiten von H.Behrens und H.Ranly²⁷⁾ die Einführung einer CN^- -Gruppe beim $\text{V}(\text{CO})_6$ nicht, da das Carbonyl mit dem Lösungsmittel viel schneller disproportioniert, als es mit dem Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in Reaktion treten kann. Es ist bisher nicht gelungen, diese konkurrierende Basen-Reaktion auszuschalten. Jedoch setzt sich $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_4$ mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in Benzol bei 60° zum $\text{Na}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_3\text{CN}]$ um, das vorher nur auf wesentlich umständlicherem Wege und mit geringeren Ausbeuten zugänglich war²⁸⁾:



Weiterhin ist es mit dieser Methode möglich, auch in sub-

- 23) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforsch. 14b, 463 (1959).
- 24) H.Behrens und J.Köhler, Z.anorg.allg.Chem. 300, 51 (1959).
- 25) H.Behrens und J.Vogel, Chem.Ber. 96, 463 (1959).
- 26) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforsch. 21b, 1236 (1966).
- 27) H.Ranly, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
- 28) E.O.Fischer, R.J.J.Schneider und J.Müller, J.Organometallic Chem. 14, P₄-P₆ (1968).

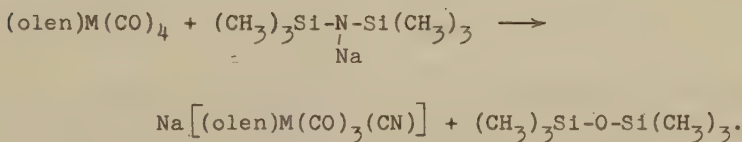
stituierte Carbonyle gezielt eine Cyanogruppe einzuführen,



(M= Cr, Mo, W; D= bipy, phen)

wodurch z.B. die 2.2-Bipyridil- bzw. 1.10-Phenanthrolin-cyano-tricarbonylmetallate der VI. Nebengruppe $[\text{M}(\text{CO})_3\text{bipyCN}]^-$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{phenCN}]^-$, dargestellt werden konnten²⁹⁾.

Die entsprechenden Olefin-cyano-carbonylmetallate(0) des Chroms und Molybdäns bilden sich auf dem grundsätzlich gleichen Wege bei der Umsetzung der Olefin-metalltetracarbonyle gemäß:



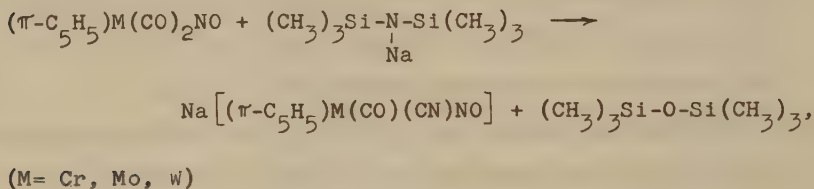
(M= Cr, Mo; olen= Norbornadien, 1.5-Cyclooctadien)

Schließlich konnten auf diese Weise auch die Olefin-cyano-carbonylferrate(0) der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Na}[(\text{olen})\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CN})]$ (olen= Butadien C_4H_6 , 1.3-Cyclohexadien C_6H_8 , Norbornadien C_7H_8 , Cyclooctatetraen C_8H_8) erhalten werden.

Das Verhalten der Cyclopentadienyl-dicarbonyl-nitrosyl-Komplexe der VI. Nebengruppe $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2\text{NO}$ (M= Cr, Mo, W)

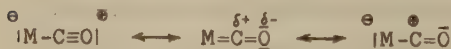
29) H.Knöchel, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

gegenüber Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid untersuchte erstmalig H.Brunner³⁰⁾ mit dem Ziel, den Sauerstoff in der NO^+ -Gruppe durch N^- zu ersetzen, um auf diesem Wege zu neuen N_2 -Komplexen zu gelangen. Die Versuche ergaben jedoch, daß hierbei kein Angriff auf den C_5H_5 -Rest oder die Nitrosylgruppe erfolgt, sondern lediglich ein CO-Molekül in ein CN^- -Anion umgewandelt wird,

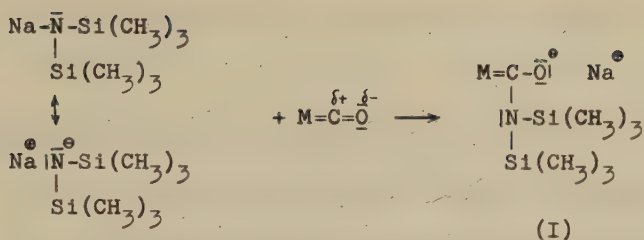


wobei ein Anion entsteht, in dem die drei isoelektronischen Gruppen NO^+ , CO und CN^- auftreten.

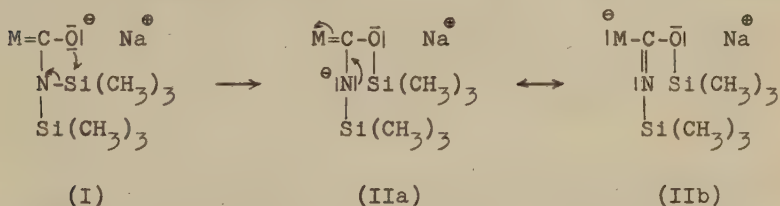
U.Wannagat und H.Seyferth²⁰⁾ sowie R.B.King²²⁾ haben bei ihren Untersuchungen über die Umsetzung von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid mit den einkernigen Carbonylen der ersten 18er-Periode keinerlei Reaktionsmechanismus angegeben. Wegen der stark basischen Eigenschaft des Natrium-bis(trimethylsilyl)-amids dürfte es jedoch keinem Zweifel unterliegen, daß der primäre Schritt dieser Reaktion in einem nucleophilen Angriff des Silylamids auf das Carbonyl beruht:



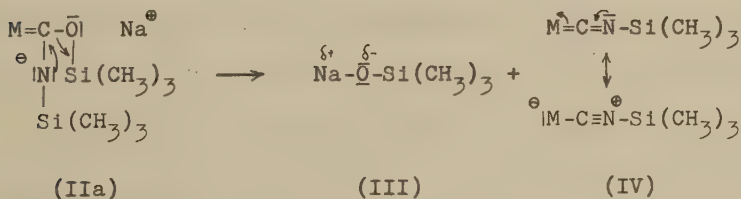
30) H.Brunner, Chem.Ber. 102, 305 (1969).



Der Komplex (I) ist instabil und lagert sich im Sinne des folgenden Schemas um:

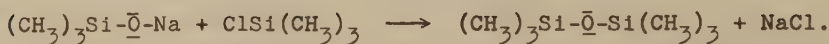


Die treibende Kraft dieser Reaktion ist die Stabilität der Si-O-Bindung. Unter bestimmten Bedingungen, wie niedriger Temperatur und geringer Konzentration, ist es möglich, die Reaktion auf dieser Stufe abubrechen. Der Komplex (IIa) zerfällt dann unter Bildung von Natrium-trimethylsilanolat (III) und eines Trimethyl-siliciumisonitril-carbonylmetall-Komplexes (IV):

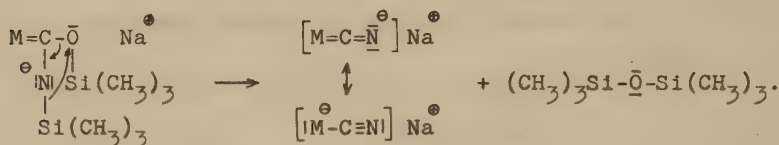


Dieses Silanolat läßt sich leicht mit Trimethylchlorsilan

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ unter Bildung des Hexamethyl-disiloxans abfangen:



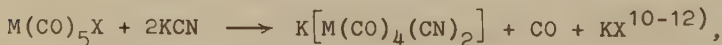
Arbeitet man dagegen bei höherer Temperatur und Konzentration, so bildet sich das gesuchte Cyano-carbonylmetallat:



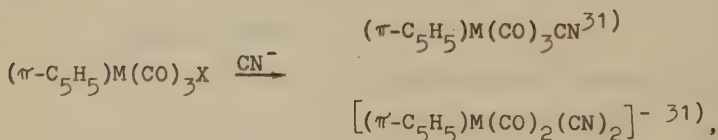
(IIa)

3. Darstellung von Halogeno-cyano-carbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) mit Natriumbis(trimethylsilyl)-amid.

Bei den Umsetzungen von Halogeno-carbonylkomplexen mit KCN gemäß,



bzw.



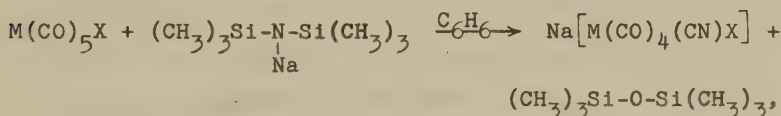
($\text{M} = \text{Mo, W}$; $\text{X} = \text{Cl, J}$)

31) C.E.Coffey, J.Inorg.Nuclear Chem. 25, 179 (1963).

erfolgt entweder Halogenaustausch gegen CN^- oder gleichzeitige Halogen- und CO-Substitution durch CN^- , so daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, zu den gemischten Typen $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ bzw. $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{X}]^-$ zu gelangen.

Nachdem H. Behrens und J. Langer³²⁾ bei der Reaktion von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{J}$) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid die Anionen $\text{Na}[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{X}]$ darstellen konnten, erschienen analoge Versuche mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ ebenfalls erfolgversprechend.

Tatsächlich setzen sich, wie erwartet, die Halogeno-pentacarbonyl des Mangans und Rheniums mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in Benzol gemäß,



($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

zu den bisher nicht zugänglichen Natrium-halogeno-cyano-tetracarbonylmanganaten(+I) bzw. -rhenaten(+I) um. Während man bei der Darstellung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$ bzw. $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$ wegen der relativ geringen Löslichkeit der Ausgangscarbonylverbindungen bei $60\text{-}80^\circ$ arbeitet, erfolgt die Umsetzung im Falle der Jodokomplexe bei Raumtemperatur. Wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist, sind die erhaltenen Mangankomplexe schwach gefärbt, während die Rheniumverbindungen farblos sind.

32) J. Langer, Dissertat. Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$ blaßgelb	$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$ farblos
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$ hellgelb	$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$ farblos
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ gelb	$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ farblos

Die diamagnetischen Komplexe sind äußerst hygroskopisch und leichtlöslich in H_2O , Aceton und Acetonitril, schwerlöslich dagegen in CH_2Cl_2 und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. Allerdings sind die Lösungen so instabil, daß Leitfähigkeitsmessungen nicht durchzuführen sind. Das gleiche gilt auch für die festen Verbindungen, die sich bereits bei -30° unter N_2 innerhalb weniger Tage zersetzen. Der ionogene Charakter der genannten Komplexe kann jedoch leicht durch Fällungsreaktionen mit großvolumigen Kationen, wie $[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, nachgewiesen werden.

4. Umsetzung von substituierten Halogeno-carbonylen des Typs $\text{M}(\text{CO})_4\text{LCl}$ bzw. $\text{M}(\text{CO})_3\text{DCl}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{NH}_3$; $\text{D} = \text{bipy}, \text{phen}$) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.

In der Literatur sind eine Reihe von Cyano-carbonylmangan(+I)-Verbindungen beschrieben, in denen die Cyanogruppen kovalent an das Metall gebunden sind. Der Grundtyp dieser nichtionogenen

Derivate ist das mit dem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ -Anion²²⁾ isoelektro-
nische $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$.

Von dieser Verbindung leiten sich verschiedene Substitutions-
produkte ab, in denen eine oder mehrere CO-Gruppen durch ein-
bzw. mehrzählige Liganden wie NH_3 oder den vierzähligen P-Li-
ganden QP (QP= Tris-(o-diphenyl-phosphinophenyl)phosphin er-
setzt sind.

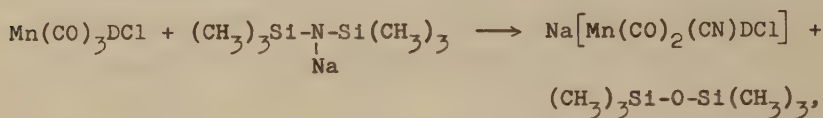
So konnten B.Chiswell und L.M.Venanzi⁵⁾ aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ und
QP das $\text{Mn}(\text{CO})(\text{QP})\text{CN}$ darstellen, während H.Behrens und W.Metz-
ger⁷⁾ bei der Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KCN in flüssigem
 NH_3 das $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ erhielten.

Da die Halogeno-carbonyle des Mangans und Rheniums $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$
mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in glatter Reaktion die
Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ bilden,
sollte es möglich sein, auf diesem Wege auch zu substituierten
Halogeno-cyano-carbonylmetallaten(+I) zu gelangen, in denen
CO-Gruppen durch andere Liganden ersetzt sind.

Solche Versuche verliefen indessen beim $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ ne-
gativ, was in Übereinstimmung mit entsprechenden Untersuchun-
gen von H.Behrens und H.Knöchel²⁹⁾ bzw. von H.Behrens und H.
Ranly²⁷⁾ an phosphinsubstituierten Carbonylen des Chrms und
Wolframs bzw. des Vanadins im Einklang steht. Somit scheint es
grundsätzlich nicht möglich zu sein, mit Hilfe von Natrium-bis-
(trimethylsilyl)-amid CN^- in solche Carbonylkomplexe einzufüh-
ren, die ein-, zwei- oder dreizählige P-Liganden enthalten. In
der gleichen Weise führten auch entsprechende Reaktionen mit

$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)\text{Cl}$ zu keinem Erfolg.

Dagegen ist die Überführung eines CO-Moleküls in eine CN^- -Gruppe bei den N-substituierten Komplexen $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCl}$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCl}$ im Sinne der Gleichung,



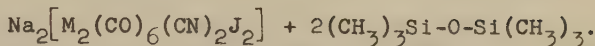
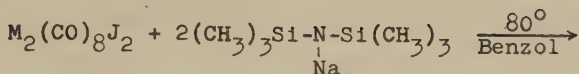
(D= bipy, phen)

grundsätzlich möglich, obwohl sich die anfallenden tiefschwarzen Verbindungen nicht analysenrein isolieren lassen. Ihre Existenz konnte jedoch aufgrund von IR-Spektren sichergestellt werden.

5. Darstellung zweikerniger Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Typs $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ (M= Mn, Re) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.

Nachdem es mit Hilfe der "Silazid-Methode" erstmals gelungen war, Verbindungen darzustellen, die neben CO gleichzeitig je eine Halogeno- und Cyano-Gruppe enthalten, wurden die Versuche auch auf die zweikernigen Jodo-carbonyle des Mangans und Rheniums der Zusammensetzung $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ (M= Mn, Re) ausgedehnt. Während, wie bereits erwähnt, bei einkernigen Carbonylverbindungen immer nur eine CO- in eine CN^- -Gruppe umgewandelt wird, gelang es hier erstmalig, mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid insgesamt zwei CN^- -Gruppen in das Mole-

kül einzuführen:



(M= Mn, Re)

Die anfallenden zweikernigen Dinatrium-dijodo-dicyano-hexacarbonylmetallate(+I) sind wesentlich instabiler als die monomeren Verbindungen, d.h., sie sind äußerst luft-, feuchtigkeits- und temperaturempfindlich. So zersetzt sich das rotbraune $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ mit Wasser und Äther sofort unter CO-Entwicklung, während die Lösung in Acetonitril kurze Zeit beständig ist. Ähnlich verhält sich auch das farblose $\text{Na}_2[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$.

6. Darstellung von Jodo-cyano-tetracarbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ aus $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M= Mn, Re) und JCN.

Im Rahmen der Versuche zur Darstellung von Jodo-cyano-carbonylmetallaten(+I) des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ (M= Mn, Re) erschien es notwendig, frühere Versuche von B.Chiswell und L.M.Venanzi⁵⁾, die sich mit der Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit JCN in THF im Sinne der Gleichung,



beschäftigten, nochmals unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu wiederholen. Hierbei stellte sich heraus, daß die beschriebenen Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten.

Nachdem die beiden Autoren die Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und JCN zunächst 3 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren und anschließend 3 Stunden bei Siedetemperatur unter Rückfluß durchgeführt hatten, wurde diese Reaktion in zwei Teilschritte zerlegt. Dabei zeigte sich, daß bei 20° gemäß,



nicht $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$, sondern praktisch quantitativ Jodo-pentacarbonylmangan gebildet wird, das durch Sublimation leicht vom gleichzeitig entstandenen NaCN abgetrennt und analytisch bzw. IR-spektroskopisch identifiziert werden kann. In der gleichen Weise verläuft auch die entsprechende Umsetzung von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit JCN.

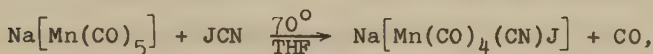
Im übrigen konnte die Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CN}$ auch bei Verwendung anderer Lösungsmittel, wie H_2O , CH_3OH oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in keinem Falle beobachtet werden, was im Gegensatz zu der von H.Behrens und J.Köhler³³⁾ beschriebenen Oxydationsreaktion von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit JCN gemäß,



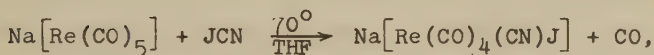
33) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforsch. 14b, 463 (1959).

steht, die eindeutig zur Bildung von Cyano-pentacarbonyl-chromat(0) führt, das mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ isoelektronisch ist.

Ebenso führt auch die Umsetzung der beiden Pentacarbonylmetallate $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit JCN bei 70° in THF nicht zur Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CN}$. Vielmehr entstehen bei diesen beiden Reaktionen nach folgenden Gleichungen,



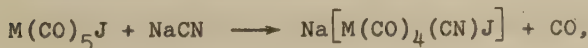
bzw.



die analysenreinen gemischten Typen $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ die mit den aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid erhaltenen Komplexen identisch sind.

Als weiterer Beweis für den bei 70° beschriebenen Reaktionsverlauf können insbesondere auch die Gasanalysen angesehen werden, da nämlich beim Arbeiten im Einschlußrohr im Sinne der beiden obigen Reaktionsgleichungen 1 Mol CO/Mol $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) freigesetzt wird.

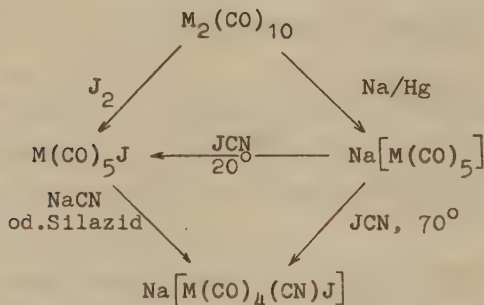
Es ist anzunehmen, daß sich die bei den Umsetzungen von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit JCN zunächst gebildeten Jodo-pentacarbonyl $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit dem gleichzeitig entstandenen NaCN bei 70° gemäß,



($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)

umsetzen. Dies steht auch in Übereinstimmung mit Versuchen, bei denen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit NaCN in äquimolarem Verhältnis zur Umsetzung gebracht werden, wobei die entstandenen Verbindungen $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) eindeutig IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.

Ausgehend vom $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), das einerseits durch Jod zu $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ oxydiert, andererseits durch Natriumamalgam zum $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ reduziert wird, lassen sich die oben beschriebenen Reaktionen von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid bzw. JCN durch das folgende Schema wiedergeben:



Nachdem H.Behrens und D.Herrmann³⁴⁾ durch Symproportionierung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ und JCN gemäß,



das paramagnetische $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ darstellen konnten, wurde schließlich noch versucht, diese Reaktion auch auf $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$

34) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforsch. 21b, 1236 (1966).

bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ zu übertragen. In beiden Fällen erfolgte auch tatsächlich, wie erwartet, Jodabscheidung, doch erwiesen sich die erhaltenen ockerfarbenen bzw. farblosen, in allen Lösungsmitteln schwerlöslichen Verbindungen als uneinheitlich, so daß es auf diesem Wege nicht möglich ist, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CN}$ zu gewinnen.

7. IR-Spektren der ein- und zweikernigen Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums.

Für die anionischen Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ist grundsätzlich eine cis- oder trans-Anordnung möglich. Nach den IR-Spektren sind die CO-Gruppen jedoch eindeutig in cis-Position um die zentralen Mangan- bzw. Rhenium-Atome angeordnet. Hierfür wären eigentlich vier $\nu(\text{C-O})$ zu erwarten (Punktgruppe C_s). Allerdings erscheinen stets nur drei charakteristische Absorptionen im 5μ -Bereich, da die symmetrische A' - und die asymmetrische A'' -Bande in dem polaren Lösungsmittel CH_3CN zusammenfallen. Die C-N-Bande absorbiert im Bereich von 2140 bis 2170 cm^{-1} (vgl. Tab. 1).

In den mit * bezeichneten Verbindungen, die man durch Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Natriumbis(trimethylsilyl)-amid erhält, beobachtet man sowohl in Lösung als auch im Feststoffspektrum (KBr) zusätzliche schwache C-O-Banden. Diese treten jedoch nicht bei den auf dem gleichen Wege erhaltenen Chlorokomplexen $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$

bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$ sowie bei den Jododerivaten $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ auf, die durch Umsetzung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ mit JCN dargestellt wurden. Somit steht es außer Zweifel, daß die JCN-Methode zur Reindarstellung speziell dieser Jodo-cyanokomplexe geeigneter ist, als die Methode mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.

Tab. 1: $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der anionischen Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J).

Verbindung	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	Phase
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$	2162 ss	2100 s 2028 st 1955 st	Lsg./ CH_3CN
	2176 ss	2110 s 2025 sst 1976 st	fest/KBr
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]^*$	-	2112 s 2033 st 1947 st	Lsg./ CH_3CN
	2175 ss	2110 s 2023 sst 1980 st	fest/KBr

Verbindung	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	Phase
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]^*$	2152 s	2129 ss 2029 st 1951 sst	Lsg./ CH_3CN
	2142 sch		fest/KBr
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ dargestellt aus $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und JCN	2155 ss	2036 st 1957 sst	Lsg./ CH_3CN
	2154 ss	2110 s 2045 st 1960 sst, b	fest/KBr
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$	-	2120 s 2026 sst 1944 st	Lsg./ CH_3CN
	2145 sch		fest/KBr
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]^*$	2163 ss	2115 s 2017 sst 1922 st	Lsg./ CH_3CN
	2159 sch	2115 s 2023 sst 1958 st	fest/KBr

Verbindung	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	Phase
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]^*$	-	2100 s 2004 sst 1938 st	Lsg./ CH_3CN
	2150 ss		Lsg./THF
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ dargestellt aus $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ und JCN	2140 ss	2100 s 2005 sst 1938 st	Lsg./ CH_3CN
	2140 ss	2108 s 2015 sch 2003 sst 1958 s-st	fest/KBr

Vergleicht man die IR-Spektren der Anionen $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{X}]^-$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), so stellt man eine deutliche Ähnlichkeit mit demjenigen des $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^-$ -Anions¹²⁾ fest. Offensichtlich wird durch den Eintritt einer oder mehrerer CN^- -Gruppen die Lage der C-O-Valenzschwingungen kurzweilig verschoben, was sich wiederum aus einem Vergleich mit den Spektren der ebenfalls bereits beschriebenen Anionen $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2]^-$ ¹⁸⁾ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{J}_2]^-$ ¹⁹⁾ ergibt. Allerdings läßt sich feststellen, daß in der Reihe der Halogenverbindungen des Typs $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) eine kurzweilige Verschiebung der symmetrischen Streckschwingungen der axialen CO-

Gruppen eintritt. Diese steht in Übereinstimmung mit den zunehmenden π -Akzeptoreigenschaften von Cl^- über Br^- zu J^- . Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß man bei Eintritt des im Vergleich zu J^- noch stärkeren π -Akzeptors CN^- ein weiteres Ansteigen der kurzwelligsten C-O-Valenzschwingungen beobachtet.

Die IR-Spektren der durch Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ und JCN erhaltenen Verbindungen zeigen im 5μ -Bereich die gleichen Absorptionsbanden wie die durch Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid dargestellten Komplexe $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ und erweisen sich damit als identisch (vgl. Tab. 1).

Der aus $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid dargestellte zweikernige Komplex $\text{Na}_2[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ zeigt im wesentlichen eine C-N-Bande bei $2153(\text{s})\text{cm}^{-1}$ und zwei C-O-Absorptionsbanden bei $2015(\text{st})$ und $1918(\text{sst})\text{cm}^{-1}$ ($\text{Lsg.}/\text{CH}_3\text{CN}$). Die Intensitäten der C-O-Banden sind im Einklang mit einer $\text{Re}(\text{CO})_3$ -Gruppierung. Eine denkbare Struktur für diese Verbindung wäre ein Zweikern-Komplex, der sich vom bekannten $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ ³⁵⁾ durch Ersatz zweier CO-Gruppen durch zwei CN^- ableitet. Nachdem nur eine C-N-Bande erscheint, ist eine trans-Anordnung zu bevorzugen (Punktgruppe C_{2v}). Allerdings genügt das IR-Spektrum allein nicht, um zu endgültigen Aussagen über die Struktur dieser Verbindung zu gelangen.

35) J.C.Hileman, D.K.Huggins und H.D.Kaes^z, Inorg.Chem. 1, 933 (1962).

Von diesem Typ existiert auch eine Mn-Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$; im IR-Spektrum (Lsg./ CH_3CN) treten unter anderem zwei Banden bei $2028(\text{st})$ und $1942(\text{sst})\text{cm}^{-1}$ auf, die ebenfalls für eine $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Gruppierung sprechen. Allerdings zeigt das Spektrum eine Reihe von weiteren Absorptionen im 5μ -Bereich, so daß keine exakte Zuordnung vorgenommen werden kann.

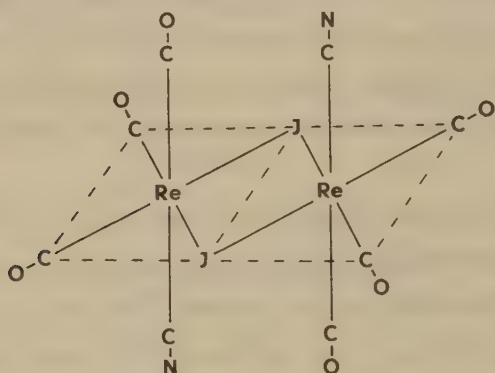
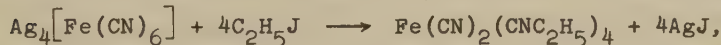


Abb. 1: Mögliches Strukturmodell für $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]^{2-}$.

III. Umsetzung der Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I)
des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit CH_3J und
 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$.

1. Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ und $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$
($\text{M} = \text{Mn, Re}$).

In der Literatur sind zahlreiche Reaktionen von Cyano-
metallaten verschiedener Oxydationsstufen mit Alkylhaloge-
niden beschrieben, die auf diesem einfachen Wege zu Isoni-
trilderivaten führen. So gelang es M.Freundt³⁶⁾ bereits vor
fast 100 Jahren aus dem Hexacyanoferrat(+II)-Anion gemäß,



das hexakoordinierte Dicyano-tetra-isonitrileisen(+II) dar-
zustellen. In der gleichen Weise lassen sich auch andere
Cyanokomplexe, wie z.B. $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ³⁷⁾, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ³⁸⁾,
 $\text{Ag}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)^{39, 40)} methylieren. Später wurden die-
se Reaktionen auf Cyano-carbonylmetallate übertragen. So er-
hält man, vom Cyclopentadienyl-dicyano-monocarbonylferrat

36) M.Freundt, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 931 (1888).

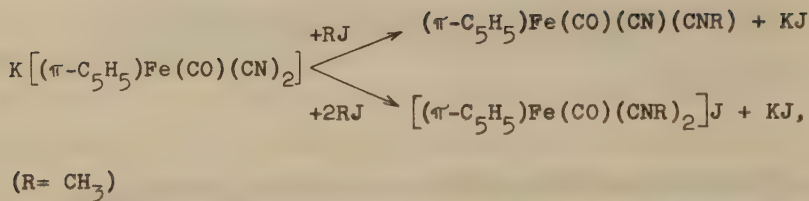
37) L.Chugaev und P.Teean, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 2643 (1914).

38) E.G.J.Hartley, J.Chem.Soc. (London) 97, 1066 (1910).

39) F.Hoelzl und G.I.Xenakis, Monatsh. 48, 689 (1927).

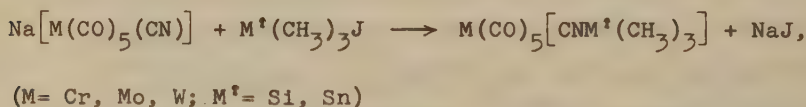
40) F.Hoelzl und N.Zymaris, Monatsh. 49, 241 (1928).

ausgehend, mit CH_3J gemäß,



entweder den Neutralkomplex $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CN})(\text{CNR})$, in dem je eine CO-, CN^- - bzw. CNCH_3 -Gruppe an das Eisen gebunden sind, oder das Kation $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{CNR})_2]^+$, in dem beide CN^- -Gruppen in CNCH_3 -Moleküle überführt worden sind³¹⁾.

Schließlich hat in neuester Zeit R.B.King²²⁾ an Stelle von Alkylhalogeniden auch $\text{M}^+(\text{CH}_3)_3\text{J}$ ($\text{M}^+ = \text{Si}, \text{Sn}$) verwendet und zeigen können, daß die Cyano-pentacarbonylmetallate der VI. Nebengruppe hierbei ebenfalls im Sinne der allgemeinen Gleichung,

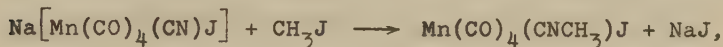


in die entsprechenden Isonitrilderivate der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}(\text{CO})_5[\text{CNM}^+(\text{CH}_3)_3]$ übergehen.

Diesen Gesichtspunkten folgend, wurde daher weiterhin versucht, die durch Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid bzw. von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (M = Mn, Re) mit JCN erhaltenen Jodo-cyano-tetracarbonylmetallate(+I) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ mit CH_3J bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ umzusetzen, weil hiermit einerseits ein chemischer Beweis für

die Existenz dieser anionischen Komplexe erbracht werden kann und andererseits neue Isonitrilderivate der Jodo-pentacarbonyl des Mangans und Rheniums auf diesem Wege zugänglich gemacht werden können.

Bringt man $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ mit CH_3J in Benzol bei 80° zur Umsetzung, so werden gemäß,



bzw.



nach 3-stündiger Reaktionszeit die beiden Methylisonitril-derivate $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ gebildet, die sich von den Jodo-pentacarbonylen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ durch Ersatz eines CO-Moleküls durch eine CNCH_3 -Gruppe ableiten. Die orangefarbenen bzw. farblosen, luftempfindlichen Komplexe lassen sich im Hochvakuum bei $40-60^\circ$ sublimieren; sie sind in polaren organischen Solventien leicht-, in Petroläther bzw. n-Pentan dagegen mäßig löslich.

Bemerkenswerterweise lassen sich die entsprechenden Chloro- bzw. Bromoderivate $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$ bzw. $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) weder mit CH_3Cl noch mit CH_3Br in die zu erwartenden Isonitrilkomplexe überführen.

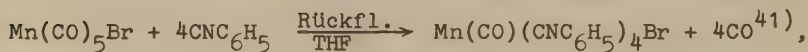
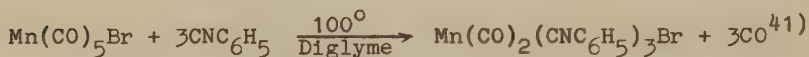
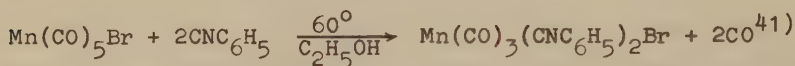
Während kovalente Halogeno-isonitril-tetracarbonylverbindungen des Rheniums der Zusammensetzung $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ im Gegensatz zu dem einzigen bisher dargestellten kationischen Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNR})_2]\text{Cl}$ nicht bekannt sind, konnten K.K.Joshi

et al.⁴¹⁾ das $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNC}_6\text{H}_5)$ aus dem zweikernigen, halogenverbrückten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{Br}_2$ bei 20° in THF gemäß,



erhalten.

Bemerkenswerterweise setzt sich das monomere $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit Phenylisocyanid, je nach Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel, zu Tri-, Di- bzw. Monocarbonylderivaten um,



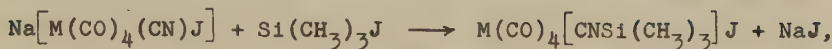
was also bedeutet, daß die Substitution stets über die Tetracarbonylstufe hinausgeht.

Entsprechende Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit Methylisocyanid sind deswegen nicht realisierbar, weil CNCH_3 im Gegensatz zum CNC_6H_5 bei den notwendigen Reaktionstemperaturen polymerisiert.

Von besonderem Interesse erscheinen die analogen Umsetzungen von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ bei 60° in n-Pentan, bei denen die beiden in der Literatur bisher noch nicht beschriebenen Jodo-trimethylsiliciumisocyanid-tetracarbonyle $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (orange) bzw. $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$

41) K.K.Joshi, P.L.Pauson und W.H.Stubbs, J.Organometallic Chem. **1**, 51 (1963).

(farblos) nach folgender Gleichung,



(M= Mn, Re)

erhalten werden konnten, die sich in ihren Eigenschaften eng an die oben erwähnten Methylisonitrilverbindungen $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ anschließen. Entsprechende Umsetzungen von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ mit $\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ führten dagegen ebenso wenig zum Erfolg wie die Protonierung mit verschiedenen Säuren (CH_3COOH , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl), wie sie z.B. R.B.King²²⁾ bei der Überführung von $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN}]$ mit H_3PO_4 zum $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNH}$ beschrieben hat.

2. IR- und Massenspektren der Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ und $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (M= Mn, Re).

Die durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]^-$ (M= Mn, Re) mit CH_3J bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ dargestellten Isonitrilverbindungen $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ (M= Mn, Re; R= CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) zeigen im Prinzip ein den Anionen sehr ähnliches Spektrum. Infolge ihres unpolaren Charakters lösen sich diese in CCl_4 oder sogar Cyclohexan, so daß im Bereich endständiger CO-Gruppen eindeutig vier Banden auftreten, die C-O-Valenzschwingungen der Irreduziblen Darstellung $3A'' + A''$ (Punktgruppe C_s) zuzuordnen sind (cis-Position der vier CO-Gruppen). Die C-N-Valenzschwingung erscheint sehr intensiv und kurzweilig.

zwischen 2215 und 2240 cm^{-1} bzw. 2135 und 2150 cm^{-1} , was für die Brückenstellung der CN-Gruppe mit Bindungsnachbarn unterschiedlicher Polarität charakteristisch ist.

Tab. 2: $\nu(\text{C-H})$ -, $\nu(\text{C-N})$ - und $\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ (M= Mn, Re; R= CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Verbindung	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$	Phase
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$	2940 s 2860 ss	2236 st	2099 m-st ($\text{A}^\dagger$) 2029 sch ($\text{A}^\dagger$) 2014 sst (A'') 1970 sst ($\text{A}^\dagger$)	fest/KBr
	2945 s 2870 ss	2217 s-m	2096 m ($\text{A}^\dagger$) 2030 sch ($\text{A}^\dagger$) 2027 sst (A'') 1979 st ($\text{A}^\dagger$)	Lsg./ CCl_4
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$		2215 m	2095 m ($\text{A}^\dagger$) 2032 st-sst($\text{A}^\dagger$) 2024 sst (A'') 1978 st-sst($\text{A}^\dagger$)	Lsg./ C_6H_{12}

Verbindung	(C-H)	(C-N)	(C-O)	Phase
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNSiR}_3)\text{J}$ (R= CH_3)	2985 ss	2135 m	2082 m-st ($\text{A}^{\dagger}$) 2048 st ($\text{A}^{\dagger}$) 29029 sst (A'') 1982 st ($\text{A}^{\dagger}$)	Lsg./ CCl_4
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$	2980 ss 2940 s 2870 ss	2227 s-m	2110 m ($\text{A}^{\dagger}$) 2028 sch ($\text{A}^{\dagger}$) 2023 sst (A'') 1965 st ($\text{A}^{\dagger}$)	Lsg./ CCl_4
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNSiR}_3)\text{J}$ (R= CH_3)	2980 s	2148 s	2090 m ($\text{A}^{\dagger}$) 2030 sch ($\text{A}^{\dagger}$) 2025 sst ($\text{A}^{\dagger}$) 1967 st ($\text{A}^{\dagger}$)	Lsg./ CCl_4

Eine weitere Charakterisierung der Jodo-methylisonitril- bzw. Jodo-trimethylsiliciumisonitril-tetracarbonyl-Komplexe des Mangans und Rheniums wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie durchgeführt.

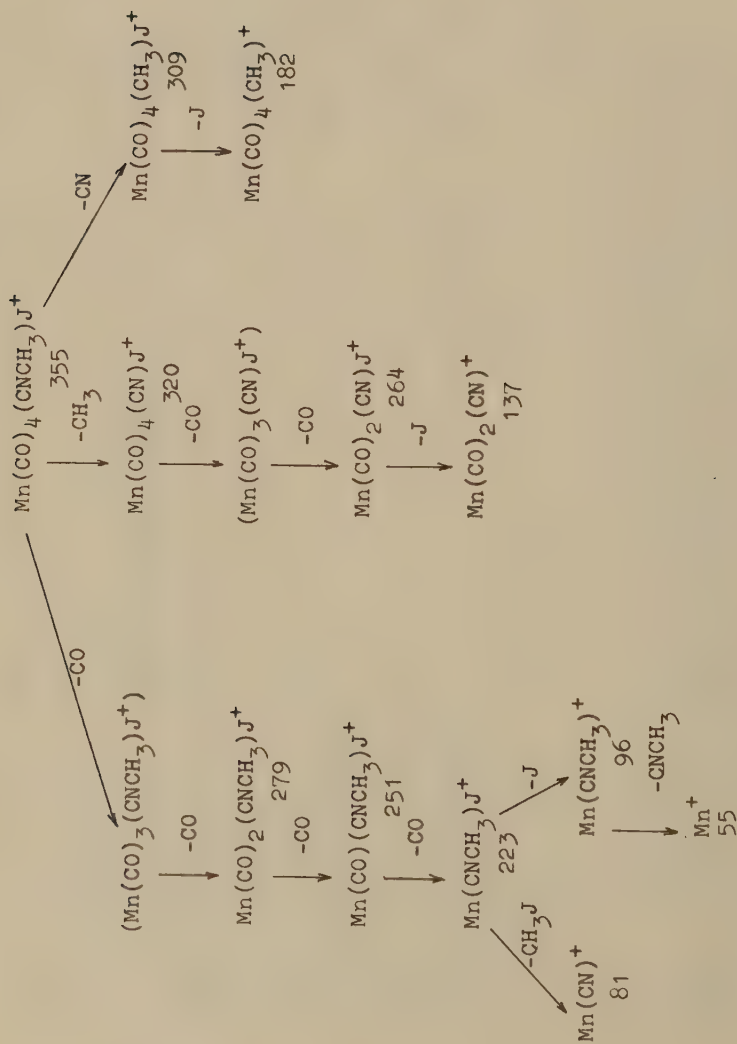
Bei der Verbindung $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ sind vom Molekülpeak (m/e 355) ausgehend drei Fragmentierungswege zu beobachten (Fragmentierungsschema 1). Einerseits wird vom Molekülpeak aus sukzessiv CO abgespalten, wobei schließlich die CO-freie Stufe $\text{Mn}(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ der CH_3J - bzw. J-Abgabe unterliegt. Andererseits wird vom $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ ausgehend CH_3 abgespalten.

Das entstandene Bruchstück gibt dann schrittweise CO bis zum $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})\text{J}^+$ und anschließend Jod unter Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CN})^+$ ab. Allerdings treten in beiden Fällen die Tricarbonylstufen $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{CN})\text{J}^+$ nicht auf. Beim dritten Weg erfolgt zunächst CN-, danach J-Abspaltung zum $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)^+$. Im einzelnen sind alle charakteristischen Signale in Tab. 3 angegeben.

Das Massenspektrum des $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$ zeigt, entsprechend den beiden Rheniumisotopen der Massen 185 (37,07 %) und 187 (62,93 %), für jedes rheniumhaltige Fragment zwei Peaks. Die m/e-Werte in den Tabellen bzw. Fragmentierungsschemata beziehen sich nur auf das Rheniumisotop der Masse 187 (Tab. 3, Fragmentierungsschema 2). Auch hier sind wiederum drei Fragmentierungswege zu beobachten: Zum einen wird, wie beim Mangan aus dem Molekülion $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ (m/e 467) stufenweise CO bis zum $\text{Re}(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ abgespalten, zum anderen erfolgt Jod- bzw. gleichzeitige CN- und Jod- und anschließend CO-Eliminierung. Im Gegensatz zum Mangan treten jedoch die Bruchstücke $\text{M}(\text{CO})_n(\text{CN})\text{J}^+$ (n= 4, 3, 2) beim Rhenium nicht auf; diese werden hier durch die Reihe $\text{Re}(\text{CO})_n(\text{CNCH}_3)^+$ (n= 4, 3, 2, 1) ersetzt, die sich vom $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}^+$ durch primäre Abspaltung von Jod herleitet. Bemerkenswerterweise kann das Fragment $\text{Re}(\text{CH}_3)^+$ in einer Sekundärreaktion CH_3 bzw. Wasserstoff aufnehmen unter Bildung von $\text{Re}(\text{CH}_3)_2^+$ bzw. $\text{HRe}(\text{CH}_3)_2^+$.

Tab. 3: Massenspektren der Verbindungen $M(CO)_4(CNCH_3)J$.

	M= Mn		M= Re	
	m/e	rel.Intens.	m/e	rel.Intens.
$M(CO)_4(CNCH_3)J^+$	335	17	467	98
$M(CO)_4(CN)J^+$	320	8,0	-	-
$M(CO)_4(CH_3)J^+$	309	4,1	-	-
$N(CO)_3(CNCH_3)J^+$	-	-	439	98
$M(CO)_2(CNCH_3)J^+$	279	5,5	411	97
$M(CO)_2(CN)J^+$	264	60	-	-
$M(CO)(CNCH_3)J^+$	251	26	383	98
$M(CNCH_3)J^+$	223	80	355	98
$M(CO)_4(CNCH_3)^+$	-	-	340	46
$M(CO)_4(CH_3)^+$	182	77	314	83
$M(CO)_3(CNCH_3)^+$	-	-	312	9,2
$M(CO)_2(CNCH_3)^+$	-	-	284	28
$M(CO)(CNCH_3)^+$	-	-	256	11
$M(CO)(CH_3)^+$	-	-	230	13
$HM(CH_3)_2$	-	-	218	73
$M(CH_3)_2$	-	-	217	31
$M(CO)^{+2}$	-	-	215	19
$HM(CH_3)^+$	-	-	203	37
$M(CH_3)^+$	-	-	202	36
CH_3J^+	142	62	-	-
$M(CO)_2(CN)^+$	137	24	-	-
HJ^+	128	72	128	18
J^+	127	68	127	7,4
$M(CNCH_3)^+$	96	159	-	-
MCN^+	81	63	-	-
M^+	55	260	187	10
$CNCH_3^+$	41	460	41	38



Fragmentierungsschema 2.

Sehr ähnlich sind die Spaltungsreaktionen der beiden Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (m/e 393; Tab. 4, Fragmentierungsschema 3) und $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ (m/e 525; Tab. 4, Fragmentierungsschema 4): entweder wird aus dem MolekÜlion direkt oder nach vorhergehender Eliminierung von CH_3 bzw. Jod sukzessive CO abgespalten. Im Falle des $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}^+$ ist noch eine vierte Möglichkeit zu diskutieren, die dadurch charakterisiert ist, daß primär $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ und zwei CO-Moleküle abgespalten und dann aus dem entstandenen $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CN})^+$ -Fragment weiterer CO- und CN-Abbau erfolgt.

Unter Berücksichtigung der IR- und Massenspektren sowie der analytischen Zusammensetzung kommt den Jodo-methylisocyanid- bzw. Jodo-trimethylsiliciumisonitril-tetracarbonyl-Komplexen des Mangans und Rheniums das in Abb. 2 dargestellte Strukturmodell zu, in welchem sich die 4 CO-Gruppen in cis-Position befinden.

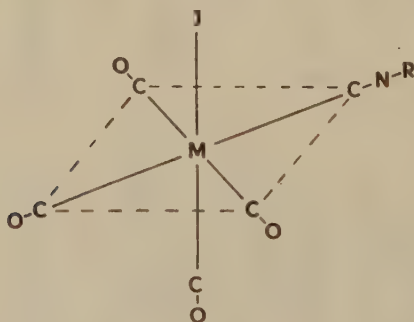
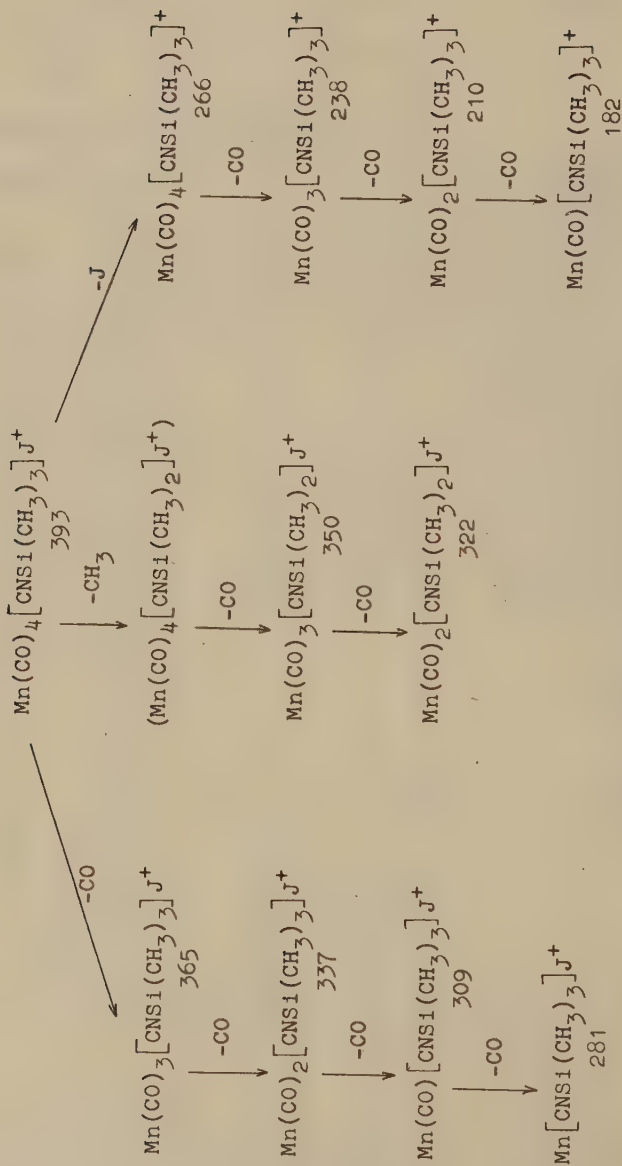
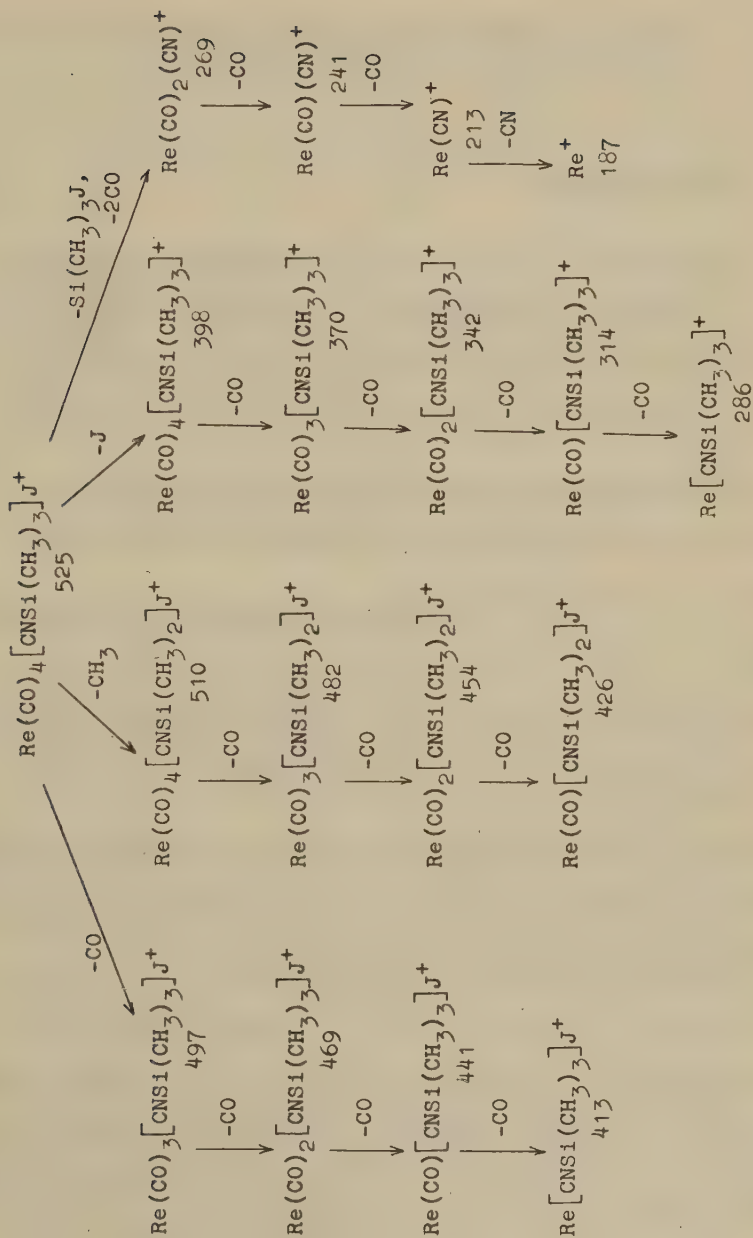


Abb. 2: Strukturmodell der Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNR})\text{J}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

Tab. 4: Massenspektren der Verbindungen $M(CO)_4[CNSi(CH_3)_3]J$.

	M= Mn		M= Re	
	m/e	rel.Intens.	m/e	rel.Intens.
$M(CO)_4[CNSi(CH_3)_3]J^+$	393	93	525	98
$M(CO)_4[CNSi(CH_3)_2]J^+$	-	-	510	4,2
$M(CO)_3[CNSi(CH_3)_3]J^+$	365	93	497	70
$M(CO)_3[CNSi(CH_3)_2]J^+$	350	1,0	482	4,8
$M(CO)_2[CNSi(CH_3)_3]J^+$	337	1,6	469	98
$M(CO)_2[CNSi(CH_3)_2]J^+$	322	30	454	37
$M(CO)[CNSi(CH_3)_3]J^+$	309	15	441	79
$M(CO)[CNSi(CH_3)_2]J^+$	-	-	426	29
$M[CNSi(CH_3)_3]J^+$	281	2,8	413	74
$M(CO)_4[CNSi(CH_3)_3]^+$	266	29	398	14
$M(CO)_3[CNSi(CH_3)_3]^+$	238	68	370	37
$M(CO)_2[CNSi(CH_3)_3]^+$	210	32	342	24
$M(CO)[CNSi(CH_3)_3]^+$	182	150	314	22
$M[CNSi(CH_3)_3]^+$	-	-	286	3,2
$M(CO)_3^+$	-	-	271	4,9
$M(CO)_2(CN)^+$	-	-	269	2,4
$M(CO)(CN)^+$	-	-	241	12
$M(CN)^+$	-	-	213	20
$Si(CH_3)_3J^+$	-	-	200	92
$Si(CH_3)_2J^+$	-	-	185	88
SiJ^+	-	-	155	50
HJ^+	128	290	128	48
J^+	127	230	127	42
$M(CO)^+$	83	110	-	-
M^+	55	290	187	14





Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche werden unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt. Als Schutzgas wird Stickstoff verwendet, der mit einer CrSO_4 -Lösung nachgereinigt und mit konzentrierter H_2SO_4 , festem KOH und P_2O_5 getrocknet wird.

Als Reaktionsgefäße dienen vornehmlich dickwandige Einschluß- oder Schlenkrohre. Die Lösungsmittel müssen abso-
lutiert und N_2 -gesättigt werden.

Zur Bestimmung eventuell freigesetzter Gase werden die Einschlußrohre nach dem Einfrieren mit flüssiger Luft an einer Geißlerpumpe nach Toepler geöffnet. Das abgepumpte Gas wird chromatographisch an einem Fraktometergerät F6 der Firma Perkin-Elmer untersucht.

Während die Bestimmung von C, H und N durch Mikroelementaranalyse erfolgt, wird das Natrium nach Oxydation der Verbindungen mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ flammenphotometrisch bestimmt.

Die Halogene werden nach W.Schöninger⁴²⁾ bestimmt. Hierzu wird die Substanz auf aschefreiem Filterpapier eingewogen, an einem Pt-Netz befestigt und in einem O_2 -gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in entsprechenden Lö-

42) W.Schöninger, Mikrochim. Acta 1955, 123.

sungen absorbiert und letztere dann titriert.

Während das Mangan nach Aufschluß der jeweiligen Verbindungen komplexometrisch titriert wird, erfolgt die Bestimmung des Rheniums als $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{ReO}_4]^{43)}$, das direkt ausgewogen wird.

Die magnetischen Messungen werden nach Gouy⁴⁴⁾ durchgeführt. Die IR-Spektren der beschriebenen Verbindungen sind mit einem Beckman IR7 Doppelstrahl-Infrarot-Spektrometer mit NaCl- und CsJ-Austauschoptik aufgenommen.

Die Massenspektren werden mit dem Massenspektrometer CH 4 B der Firma Varian MAT aufgenommen (Energie: 70 eV; Einlaßsystem: Ofen; Temperatur: Mn: 450°, Re: 120°).

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen.

a) $\text{Na}[(\text{CH}_3)_3\text{Si-N-Si}(\text{CH}_3)_3]^{45)}$ erhält man durch Umsetzung von frisch destilliertem Hexamethyldisilazan (0,5 Mol) mit einer Suspension von NaNH_2 (0,4 Mol) in 100 ml Benzol. Man erhitzt 48 Stunden unter Rückfluß, bis nur noch Spuren von NH_3 entstehen, saugt vom restlichen NaNH_2 ab und befreit das Filtrat unter N_2 vom Lösungsmittel. Schließlich wird aus N_2 -gesättigtem Benzol umkristallisiert und mit N_2 -gesättigtem Petroläther nachgewaschen.

43) H.H.Willard und T.M.Smith, Analyt.Chem. 25, 1634 (1953).

44) W.Klemm, Magnetochemie, Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig (1936).

45) Inorganic Syntheses (1966), Band VIII, S. 15.

b) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}^{46)}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}^{47)}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}^{48)}$ sowie $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}^{49)}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}^{50)}$ und $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}^{49)}$ werden aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bzw. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und den betreffenden Halogenen dargestellt. Während die Chloro- bzw. Bromkomplexe durch Waschen mit Alkohol/Äther **gereinigt** werden, empfiehlt sich bei den beiden Jodokomplexen eine Sublimation bei 30-40°.

c) $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{J}_2^{51)}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2^{35)}$. Während die Reindarstellung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ mit KJ in CH_3OH bei 50° und anschließender Sublimation bei 100° erfolgt, entsteht $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ als Nebenprodukt bei der Darstellung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ und wird ebenfalls bei 100° sublimiert.

d) $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}^{46)}$ gewinnt man durch Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Benzol. Man rührt 1 Stunde lang bei 50°, engt ein und digeriert das gelbe Öl mit Äther bis zur Kristallisation. Es wird aus CHCl_3 /Petroläther zur Reinigung umgefällt.

46) W.Schropp jr., Dissertat. TH München 1960.

47) E.W.Abel und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (London) 1959, 1501.

48) E.O.Brimm, M.A.Lynch jr. und W.J.Sesny, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3831 (1954).

49) J.C.Hileman, D.K.Huggins und H.D.Kaes, Inorg.Chem. 1, 340 (1965).

50) W.Hieber und H.Fuchs, Z.anorg.allg.Chem. 248, 266 (1941).

51) M.F.Farona und L.M.Frazer, J.Inorg.Nuclear Chem. 29, 1814 (1967).

1. Generalization - The process of drawing a conclusion about a whole from a part.

1. The first part of the document is a list of names and addresses, which are arranged in a columnar fashion. The names are written in a cursive script, and the addresses are written in a more formal, printed style. The list includes names such as "John Smith", "Mary Jones", and "Robert Brown", along with their respective addresses.

1. The first part of the document is a list of names and addresses, which appears to be a directory or a list of subscribers. The names are written in a cursive script, and the addresses are listed below them.

The first of these is the fact that the
 second of these is the fact that the
 third of these is the fact that the
 fourth of these is the fact that the
 fifth of these is the fact that the
 sixth of these is the fact that the
 seventh of these is the fact that the
 eighth of these is the fact that the
 ninth of these is the fact that the
 tenth of these is the fact that the

2. The second part of the document focuses on the importance of regular reconciliation. This involves comparing the company's internal records with external statements, such as bank statements or supplier invoices, to identify any discrepancies or errors. Regular reconciliation helps to ensure the accuracy of the financial data and allows for the timely identification and correction of mistakes.

der Niederschläge die überstehende Lösung abzupipettieren und den Rückstand noch 3 mal mit Benzol und anschließend 3 mal mit Petroläther zu digerieren. Nach dem Absaugen auf einer G4-Fritte und Trocknen im Vakuum erhält man die analysenreinen Verbindungen (vgl. Tab. 5).

4. Darstellung zweikerniger Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Typs $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ (M= Mn, Re) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid.

Zur Darstellung der zweikernigen Halogeno-cyano-carbonylmetallate des Typs $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$ werden jeweils 0,25-0,35 mmol $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{J}_2$ (M= Mn, Re) in 150 ml Benzol bei 80° gelöst und mit der äquimolaren Menge Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid versetzt. Die übrigen Reaktionsbedingungen und die Aufarbeitung sind wie unter 3. angegeben. Analysenwerte und Ausbeuten gehen aus Tab. 6 hervor.

Tab. 5:

Verbindungen	MG	Analysenergebnisse gef. (ber.) (%) (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J)				Ausbeuten (%)	Farben
		Na	M	C	N	X	
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$	251,44	9,47 (9,16)	21,80 (21,91)	24,18 (23,91)	4,95 (5,58)	14,40 (14,11)	bläßgelb
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$	295,91	7,61 (7,78)	18,38 (18,59)	20,64 (20,24)	4,91 (4,73)	26,81 (27,00)	hellgelb
$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$	342,90	6,68 (6,70)	15,91 (16,08)	17,92 (17,53)	4,24 (4,08)	36,86 (36,96)	gelb
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Cl}]$	382,72	6,14 (5,99)	48,50 (48,63)	15,82 (15,67)	3,71 (3,76)	9,11 (9,24)	farblos
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{Br}]$	427,19	5,18 (5,38)	43,51 (43,60)	14,18 (14,08)	3,08 (3,28)	18,71 (18,74)	farblos
$\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$	474,18	4,96 (4,85)	39,20 (39,27)	12,76 (12,69)	3,51 (2,96)	26,58 (26,79)	farblos

Verbindungen	MG	Analysenergebnisse gef. (ber.) (%) (M= Mn, Re)					Ausbeuten (%)	Farben
		Na	M	C	N	J		
$\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$	629,67	6,99 (7,31)	17,62 (17,44)	14,96 (15,27)	3,76 (4,45)	40,02 (40,28)	83,4	rotbraun
$\text{Na}_2[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{CN})_2\text{J}_2]$	892,34	5,00 (5,17)	41,67 (41,79)	11,13 (10,71)	2,97 (3,14)	28,55 (28,49)	79,4	farblos

5. Darstellung von Halogeno-cyano-carbonylmetallaten(+I)
des Typs $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) aus $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$
und JCN.

a) Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit JCN bei 20° .
 5,12 mmol $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ werden mit den äquimolaren Mengen JCN in 30-50 ml THF unter Rühren 3 Stunden bei 20° zur Umsetzung gebracht, das Lösungsmittel abgezogen und das entstandene orangefarbene $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ bzw. farblose $\text{Re}(\text{CO})_5\text{J}$ mit Benzol extrahiert und bei 40° sublimiert. Analysenwerte und Ausbeuten sind Tab. 7 zu entnehmen.

Im Extraktionsrückstand lassen sich sehr kleine Anteile $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ spektroskopisch nachweisen.

b) Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit JCN bei 70° .
 Führt man die unter 5a) beschriebenen Umsetzungen von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) mit JCN mit den gleichen Einwaagen und unter den gleichen sonstigen Reaktionsbedingungen bei 70° im Einschlußrohr durch, so erhält man im Falle des Mangans eine dunkelorange gefärbte, im Falle des Rheniums eine farblose Lösung. Anschließend wird bei beiden Versuchen auf 5 ml eingeeengt, mit 50 ml Benzol versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Absaugen auf einer G3-Fritte noch 2 mal mit Benzol nachgewaschen.

Die Gasanalyse ergibt 1,1 Mol CO/Mol $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ (theor. 1,0 Mol). Analysenwerte und Ausbeuten siehe Tab. 8.

Tab. 7:

Verbindungen	MG	Analyseergebnisse gef. (ber.) (%) (M= Mn, Re)				Ausbeuten (%)	Farben
		M	C	J			
Mn(CO) ₅ ^J	321,90	16,84 (17,05)	18,66 (18,76)	39,21 (39,39)	75,4	orange	
Re(CO) ₅ ^J	452,18	41,44 (41,10)	13,41 (13,25)	27,81 (28,00)	69,7	farblos	

Tab. 8:

Verbindungen	MG	Analyseergebnisse gef. (ber.) (%) (M= Mn, Re)					Ausbeuten (%)	Farben
		Na	M	C	N	J		
Na Mn(CO) ₄ (CN) J	342,90	6,53 (6,70)	16,20 (16,08)	17,92 (17,53)	4,30 (4,08)	36,74 (36,96)	80,7	bläßgelb
Na Re(CO) ₄ (CN) J	474,18	5,20 (4,85)	39,47 (39,27)	12,25 (12,69)	2,69 (2,96)	26,95 (26,79)	70,9	farblos

6. Umsetzung von $M(CO)_5J$ ($M = Mn, Re$) mit $NaCN$.

1,0 mmol $Mn(CO)_5J$ bzw. 0,5 mmol $Re(CO)_5J$ werden in 60 bzw. 20 ml THF gelöst, mit einer äquimolaren Menge $NaCN$ versetzt und 15 Stunden bei $60-70^\circ$ gerührt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand 2 mal mit Benzol gewaschen. Die anfallenden Verbindungen $Na[M(CO)_4(CN)J]$ ($M = Mn, Re$) sind stets noch mit etwas $NaCN$ verunreinigt und werden daher lediglich IR-spektroskopisch identifiziert.

7. Darstellung von $M(CO)_4(CNR)J$ ($M = Mn, Re$; $R = CH_3, Si(CH_3)_3$).

a) Darstellung von $M(CO)_4(CNCH_3)J$ ($M = Mn, Re$).

0,7 mmol $Na[M(CO)_4(CN)J]$ ($M = Mn, Re$), die aus $M(CO)_5J$ und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid dargestellt werden, und 3,5 mmol CH_3J werden in 50 ml Benzol 3-4 Stunden im Einschlußrohr auf 80° erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand der Sublimation unterworfen, wobei das zunächst übergehende Öl verworfen wird. Während sich $Mn(CO)_4(CNCH_3)J$ bereits bei 40° im Hochvakuum kristallin abscheidet, fällt die entsprechende Rheniumverbindung $Re(CO)_4(CNCH_3)J$ erst bei 60° an. Analysenwerte und Ausbeuten sind in Tab. 9 angegeben.

b) Darstellung von $M(CO)_4[CNSi(CH_3)_3]J$ ($M = Mn, Re$).

Eine Suspension von 0,/-1,1 mmol $Na[M(CO)_4(CN)J]$ ($M = Mn, Re$), das aus $M(CO)_5J$ und Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid darge-

stellt wurde, in 50 ml und Pentan und eine Lösung der äquimolaren Mengen von $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ in 2 ml Benzol werden 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Beim Sublimieren des Rückstandes im Hochvakuum wird zunächst nicht umgesetztes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ abgeschieden. Bei 60° erhält man dann die analysenreinen Kristalle des $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{CN Si}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{CN Si}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$. Analysenwerte und Ausbeuten sind aus Tab. 9 zu entnehmen.

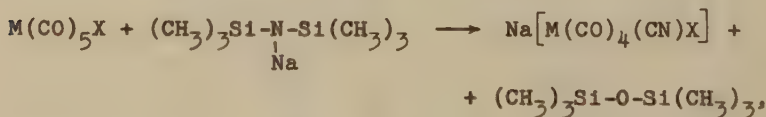
Tab. 9:

Verbindungen	MG	Analysenergebnisse gef. (ber.) (%) (M= Mn, Re)					Ausbeuten (%)	Farben
		M	C	H	N	J		
$\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$	334,95	16,36 (16,42)	21,29 (21,53)	1,08 (0,91)	4,44 (4,17)	37,75 (37,86)	18,7	orange
$\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	393,10	14,18 (13,99)	24,68 (24,48)	1,61 (2,31)	2,86 (3,57)	32,29 (32,34)	21,0	orange
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_3)\text{J}$	466,22	40,16 (40,00)	15,63 (15,45)	0,98 (0,65)	3,44 (3,01)	27,14 (27,18)	19,2	farblos
$\text{Re}(\text{CO})_4[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	522,39	35,52 (35,70)	18,86 (18,44)	1,48 (1,74)	2,56 (2,30)	23,94 (24,14)	17,1	farblos

Z u s a m m e n f a s s u n g

=====

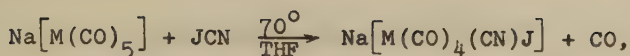
Während die Dicyano-tetracarbonylmetallate des Typs $[M(CO)_4(CN)_2]^-$ sowie die entsprechenden Dihalogenokomplexe $[M(CO)_4X_2]^-$ bzw. $[M(CO)_4XY]^-$ (M= Mn, Re; X, Y= Cl, Br, J) mit gleichem und verschiedenem Halogen dargestellt und charakterisiert werden konnten, sind gemischte Halogeno-cyano-carbonylmetallate der Zusammensetzung $[M(CO)_4(CN)X]^-$ bisher nicht bekannt. Nachdem Wannagat und Seyferth durch Umsetzungen von Metallcarbonylen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid einen neuen Weg zur Darstellung von Cyano-carbonylmetallaten gefunden haben, konnte der Verbindungstyp $[M(CO)_4(CN)X]^-$ (M= Mn, Re; X= Cl, Br, J) durch Übertragung dieser Methode auf die Halogeno-pentacarbonyle des Mangans und Rheniums im Sinne der Gleichung,



(M= Mn, Re; X= Cl, Br, J)

erstmalig zugänglich gemacht werden.

Speziell die Jodo-cyano-tetracarbonylmetallte $Na[Mn(CO)_4(CN)J]$ bzw. $Na[Re(CO)_4(CN)J]$ erhält man auch, wenn man die Pentacarbonylmetallate des Mangans bzw. Rheniums bei 70° in THF mit JCN umsetzt,



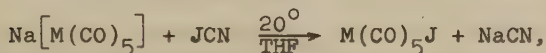
(M= Mn, Re)

wobei genau 1 Mol CO/Mol $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ freigesetzt wird.

Damit erwiesen sich frühere von Chiswell und Venanzi beschriebene Reaktionen von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ mit JCN (3 Stunden bei 20° , anschließend 3 Stunden bei 70°) im Sinne der Gleichung,

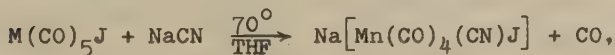


als nicht reproduzierbar. Vielmehr konnte nachgewiesen werden, daß bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_5]$ mit JCN bei Raumtemperatur gemäß,



(M= Mn, Re)

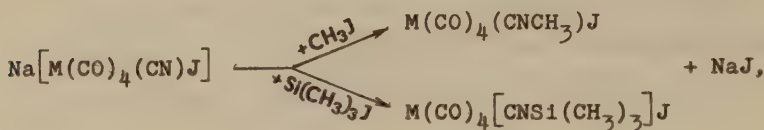
nicht $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}$, sondern $\text{M}(\text{CO})_5\text{J}$ entsteht, das dann bei 70° unter CO-Eliminierung weiterreagiert:



(M= Mn, Re)

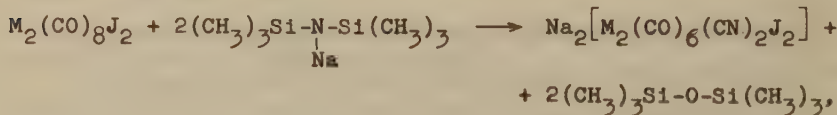
Die neuen Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) des Mangans und Rheniums werden anhand ihrer analytischen Zusammensetzungen und ihrer IR-Spektren charakterisiert. Letztere zeigen, daß sich die Halogeno-Liganden in cis-Position zur CN^- -Gruppe befinden.

Für die Existenz der Jodo-cyano-carbonylmetallate(+I) $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ und $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{CN})\text{J}]$ konnte auch ein chemischer Beweis erbracht werden, da sich beide Verbindungen durch CH_3J bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ gemäß,



(M= Mn, Re)

in die sehr luftempfindlichen, leicht sublimierbaren Isocyanitrilkomplexe überführen lassen, bei denen man aufgrund der IR-Spektren ebenfalls auf eine cis-Stellung der CNR-Liganden zum Jod schließen kann. Durch massenspektroskopische Untersuchungen konnten die jeweiligen Fragmentierungswege der neuen Verbindungen, von den Molekülpeaks ausgehend bis zu CO-freien Bruchstücken unterschiedlicher Zusammensetzung, schrittweise aufgezeigt werden. Während es grundsätzlich möglich ist, auf dem oben beschriebenen Weg auch die dimeren Halogenocarbonyle des Mangans und Rheniums in zweikernige Halogeno-cyano-carbonylmetallate(+I) zu überführen,



(M= Mn, Re)

verliefen alle Versuche an substituierten Halogeno-pentacarbonylen negativ.

LEBENS LAUF

Hans-Joachim Ranly,

geboren am 19. 11. 1940 in Breslau

als Sohn des Ingenieurs Willy Ranly und
seiner Ehefrau Anni, geb. Kalabis.

Schulbildung und Studium:

1946-1951 Volksschule in Berlin

1951-1952 Humanistisches Gymnasium in Berlin

1952-1960 Städt. Realgymnasium in Erlangen

Reifezeugnis dieser Schule vom 13. Juli 1960.

Seit dem Wintersemester 1960/61 Studium der Chemie
an der Friedr.-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 14. Mai 1964

Diplomchemiker-Hauptexamen am 21. November 1967

Diplomarbeit vom Dezember 1967 bis Oktober 1968

"Zur Kenntnis der Existenz von Halogenocarbonyl-
und Cyanocarbonyl-vanadin-Komplexen."

Vom 1. April 1968 an studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie II der
Universität Erlangen-Nürnberg.

